

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-001608

(43)Date of publication of application : 06.01.1998

---

(51)Int.Cl. C08L 77/06  
C08J 5/00  
C08K 3/34  
C08K 7/00  
C08K 9/04  
// C01B 33/42

---

(21)Application number : 08-156925

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 18.06.1996

(72)Inventor : KISHIMOTO SHINTARO  
YAMAMOTO MASANORI

---

### (54) POLYAMIDE MOLDING HAVING GAS BARRIER PROPERTY AND ITS PRODUCTION

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject molding excellent in gas barrier property, transparency and mechanical physical properties, etc., and useful for food packaging, etc., by dispersing a layered silicate into various polyamide resins in fine cleaving state by using a specific fine disperse technique.

**SOLUTION:** A polyamide resin is mixed with an intercalation compound having 1-80 $\mu$ m average particle diameter of primary particles and not having  $\geq 300\mu$ m particle diameter in an amount of the compound of 0.1-10wt.% as a ash content based on the polyamide resin among intercalation compounds containing a layered silicate having  $\geq 80$  average aspect ratio and  $\geq 30$ mm/100g cation exchange volume (preferably swelling synthetic fluoromica) as a host and containing a quaternary organic onium ion having at least one  $\geq 8$ C hydrocarbon chain as a guest by mechanical shearing under melting of the polyamide resin and the mixture is molded to provide the objective molding having  $\geq 50$ Å interlayer distance of layered silicate after dispersing. Furthermore, the polyamide resin contains preferably 5-100% component comprising a diamine and a dicarboxylic acid.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開平10-1608

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月6日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/06	K L D		C 0 8 L 77/06	K L D
C 0 8 J 5/00	C F G		C 0 8 J 5/00	C F G
C 0 8 K 3/34	K K T		C 0 8 K 3/34	K K T
7/00	K L C		7/00	K L C
9/04			9/04	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-156925

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月18日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 岸本 伸太郎

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 山本 正規

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 聡司

(54) 【発明の名称】 ガスバリアー性ポリアミド成形体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ガスバリアー性、透明性、機械的特性、熱水収縮性、表面外観等に優れるポリアミド成形体及びその製造方法の提供。

【解決手段】 平均アスペクト比が80以上、かつ陽イオン交換容量が30ミリ当量/100g以上の層状珪酸塩をホストとし、4級有機オニウムイオンをゲストとする層間化合物のうち平均粒径が1~80ミクロンであり、かつ300ミクロン以上の粒径を含まない層間化合物を、ポリアミド樹脂に対して、灰分として0.1~10重量%含有し、層状珪酸塩の層間距離が50オングストローム以上であるガスバリアー性ポリアミド成形体。およびポリアミド樹脂の溶融下において機械的な剪断により混合した後、成形することを特徴とする該ポリアミド成形体の製造方法。

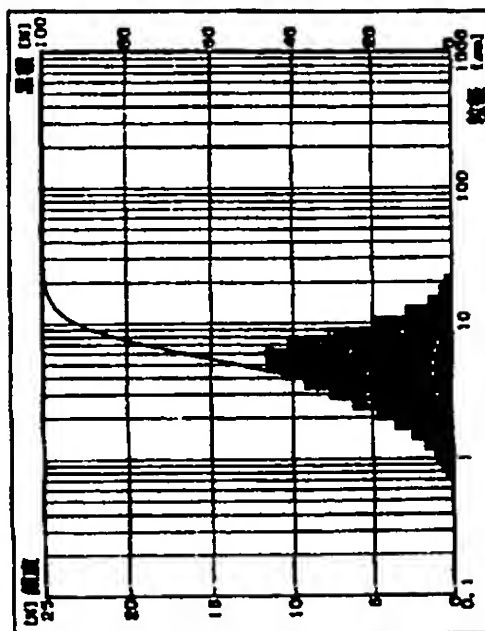


図1 前後分級した層状珪酸塩をゲストとする層間化合物の平均アスペクト比と平均粒径の関係 (a)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均アスペクト比が80以上、かつ陽イオン交換容量が30ミリ当量/100g以上の層状珪酸塩をホストとし、炭素数8以上の炭化水素鎖を少なくとも1つ有する4級有機オニウムイオンをゲストとする層間化合物のうち一次粒子の平均粒径が1~80ミクロンの範囲内にあり、かつ300ミクロン以上の粒径を含まない層間化合物をポリアミド樹脂に対し、灰分量として0.1~10重量%を添加分散されてなり、分散後の層状珪酸塩の層間距離が50オングストローム以上であることを特徴とするガスバリアー性ポリアミド成形体。

【請求項2】 ポリアミド樹脂が、ジアミンとジカルボン酸からなるポリアミド成分を5~100重量%含むことを特徴とする請求項1に記載のガスバリアー性ポリアミド成形体。

【請求項3】 層状珪酸塩が膨潤性合成フッ素雲母であることを特徴とする請求項1に記載のガスバリアー性ポリアミド成形体。

【請求項4】 ゲストが炭素数8以上のアルキル基を少なくとも1つ有する4級有機ホスホニウムイオンであることを特徴とする請求項1に記載のガスバリアー性ポリアミド成形体。

【請求項5】 平均アスペクト比が80以上、かつ陽イオン交換容量が30ミリ当量/100g以上の層状珪酸塩をホストとし、炭素数8以上の炭化水素鎖を少なくとも1つ有する4級有機オニウムイオンをゲストとする層間化合物のうち一次粒子の平均粒径が1~80ミクロンの範囲内にあり、かつ300ミクロン以上の粒径を含まない層間化合物をポリアミド樹脂に対し、灰分量として0.1~10重量%の範囲でポリアミド樹脂の溶融下において機械的な剪断により混合した後、成形することを特徴とするガスバリアー性ポリアミド成形体の製造方法。

【請求項6】 平均アスペクト比が80以上、かつ陽イオン交換容量が30ミリ当量/100g以上の層状珪酸塩に対して層間金属カチオンと炭素数8以上の炭化水素鎖を少なくとも1つ有する4級有機オニウムイオンとのイオン交換処理を行った層間化合物のうち、一次粒径の平均粒径が1~80ミクロンの範囲内にあり、かつ300ミクロン以上の粒径を含まない層間化合物を分取後、ポリアミド樹脂に対し灰分量として0.1~10重量%の範囲でポリアミド樹脂の溶融下において機械的な剪断により混合した後、成形することを特徴とするガスバリアー性ポリアミド成形体の製造方法。

【請求項7】 平均アスペクト比が80以上、かつ陽イオン交換容量が30ミリ当量/100g以上かつ一次粒径の平均粒径が1~50ミクロンの範囲内にあり、かつ100ミクロン以上の粒径を含まない層状珪酸塩に対して層間金属カチオンと炭素数8以上の炭化水素鎖を少なくとも1つ有する4級有機オニウムイオンとのイオン交

換処理を行った層間化合物をポリアミド樹脂に対し、灰分量として0.1~10重量%の範囲でポリアミド樹脂の溶融下で機械的な剪断により混合した後、成形することを特徴とするガスバリアー性ポリアミド成形体の製造方法。

【請求項8】 平均アスペクト比が80以上、かつ陽イオン交換容量が30ミリ当量/100g以上、かつ一次粒径の平均粒径が1~50ミクロンの範囲内にあり、かつ100ミクロン以上の粒径を含まない層状珪酸塩に対して層間金属カチオンと炭素数8以上の炭化水素鎖を少なくとも1つ有する4級有機オニウムイオンとのイオン交換処理を行った層間化合物から、一次粒子の平均粒径が1~80ミクロンかつ300ミクロン以上の粒径を含まない層間化合物を分取し、ポリアミド樹脂に対して、灰分量として0.1~10重量%の範囲でポリアミド樹脂の溶融下で機械的な剪断により混合した後、成形することを特徴とするガスバリアー性ポリアミド成形体の製造方法。

【請求項9】 平均アスペクト比が80以上、かつ陽イオン交換容量が30ミリ当量/100g以上の層状珪酸塩をホストとし、炭素数8以上の炭化水素鎖を少なくとも1つ有する4級有機オニウムイオンをゲストとする層間化合物のうち一次粒子の平均粒径が1~80ミクロンの範囲内にあり、かつ300ミクロン以上の粒径を含まない層間化合物をポリアミド樹脂に対し、灰分量として5.0~20重量%を添加、分散されてなる複合化高濃度マスターバッチを製造した後、該マスターバッチとポリアミド樹脂とを混合し、灰分量として0.1~10重量%の層間化合物を含むポリアミド樹脂を成形することを特徴とするガスバリアー性ポリアミド成形体の製造方法。

【請求項10】 層状珪酸塩が膨潤性合成フッ素雲母であることを特徴とする請求項5ないし9のいずれか1項に記載のガスバリアー性ポリアミド成形体の製造方法。

【請求項11】 請求項5ないし10のいずれか1項に記載の製造方法における成形工程の後に、二軸延伸することを特徴とするガスバリアー性ポリアミド成形体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ガスバリアー性、透明性、機械的物性、熱水収縮性に優れたポリアミド成形体およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリアミド樹脂はガスバリアー性、透明性、耐熱性、耐油性、シュリンク性に優れるため主に食品包装の分野に使用されているが、中でもガスバリアー性はポリアミド樹脂に求められる重要な性質の一つである。最近ではレトルト処理など高度の食品保存性に対する要求が高まっており、特に高温条件下での高いガスバ

リヤー性が求められている。しかし、ポリアミド樹脂単体のガスバリアー性はエチレンービニルアルコール共重合体(EVOH)、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)等に比較して必ずしも満足できるレベルではなく、更に高いガスバリアー性を有するポリアミド樹脂の出現が望まれていた。

【0003】ポリアミド樹脂のガスバリアー性を改良する手法のひとつとして、層状珪酸塩または層間イオンを有機オニウムイオンでイオン交換した層状珪酸塩をポリアミド樹脂中に分散し複合化する方法がある。複合化の手法としては大きく二種類に分けられ、6-ナイロン重合工程初期に層状珪酸塩を添加し重合エネルギーにより分散させる方法(重合内添法)、またはポリアミド樹脂と層状珪酸塩をポリアミド樹脂の溶融温度以上の温度条件下で混合することで分散する方法(溶融混合法)が取られてきた。

【0004】重合内添法の具体例としては、層状珪酸塩を6-ナイロンのモノマーであるカプロラクタムに膨潤させた後、重合を開始し層状珪酸塩をポリアミド樹脂に均一に分散させる方法(特開昭48-103653号公報、特公昭58-35542号公報、特開昭62-74957号公報)が開示されている。この手法により層状珪酸塩は均一に分散し6-ナイロンの酸素ガスバリアー性は向上するものの(特開平2-105856号公報)、層状珪酸塩分散後のポリアミド樹脂の溶融粘度が著しく増加するため、重合釜からのポリマーの抜き出しが極めて困難であり、フィルム、シートなどの押出し用途向けの高粘度なポリアミド樹脂を製造することは非常に困難であった。また重合内添法では複合化後のポリアミド樹脂のアミノ末端基が層状珪酸塩に封止されてしまうため、印刷性、染色性、塗装性に劣ったものしか得られないこと(特公平7-47644号公報)、さらに該製造法ではモノマー成分にジアミンを含有する共重合ポリアミド樹脂の場合、ジアミン成分の作用により層状珪酸塩が均一に分散したポリアミドが得られず、ガスバリアー性が向上しない他にも、著しい物性低下等が起こるなど複合化に使用できるポリアミド樹脂にも制限があった(特開昭63-221125号公報)。

【0005】また溶融混合法としては、具体的には有機アンモニウムイオンを層間金属イオンとイオン交換した層状珪酸塩とポリアミド樹脂をドライブレンドした後、ポリアミド樹脂の溶融温度以上で二軸押出機等を使用して機械的剪断力により層状珪酸塩を分散させる方法が開示されている(特公昭58-35542号公報、特開昭47-36686号公報)。しかし、溶融混合法で製造した層状珪酸塩/ポリアミド樹脂複合化フィルムでは層状珪酸塩の分散自体も充分でなく、フィルム表面にブツ・柚肌等が現れ、フィルム外観や透明性を著しく損なうという他にも、機械的性質が低下するという欠点も有していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリアミド樹脂への層状珪酸塩の分散技術の現状に鑑み、種々なポリアミド樹脂に層状珪酸塩を微細な劈開状態で分散した、ガスバリアー性ポリアミド成形体およびその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題について鋭意検討を重ねた結果、特定の微分散技術を用いる事により、ガスバリアー性、透明性、熱水収縮率、表面外観、機械的物性に優れたガスバリアー性ポリアミド樹脂成形体が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち本発明は、平均アスペクト比が80以上、かつ陽イオン交換容量が30ミリ当量/100g以上の層状珪酸塩をホストとし、炭素数8以上の炭化水素鎖を少なくとも1つ有する4級有機オニウムイオンをゲストとする層間化合物のうち、一次粒子の平均粒径が1~80ミクロンの範囲内にあり、かつ300ミクロン以上の粒径を含まない層間化合物を、ポリアミド樹脂に対し、灰分量として0.1~10重量%を添加、分散されてなり、分散後の層状珪酸塩の層間距離が50オングストローム以上であることを特徴とするガスバリアー性ポリアミド成形体とその製造方法に関する。以下、本発明につき詳細に説明する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の成形体を構成するポリアミド樹脂とは、主鎖中にアミド結合(-NHCO-)を含み加熱溶融できる重合体であり、大きく分類して脂肪族ポリアミド樹脂類と芳香族ポリアミド樹脂類とがある。

【0010】脂肪族ポリアミド樹脂の具体例としては、ポリテトラメチレンアジバミド(ナイロン46)、ポリカプロラクタム(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン66)、共重合成分として二量体化脂肪酸を含む共重合ポリアミド、カプロラクタムとヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の共重合体(ナイロン6-66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン6-10)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン6-12)、ポリウンデカノラクタム(ナイロン11)、ポリドデカノラクタム(ナイロン12)等が挙げられる。

【0011】また芳香族ポリアミド樹脂類の具体例としては、テレフタル酸および/またはイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、テレフタル酸および/またはイソフタル酸とアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、テレフタル酸および/またはイソフタル酸とアジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド

ド、共重合成分として1, 3-フェニレンジオキシジ酢酸を含む共重合ポリアミド等が挙げられる。

【0012】これらポリアミド樹脂の中でも、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6-66、ナイロン610、テレフタル酸および/またはイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド(MXDナイロン)、テレフタル酸および/またはイソフタル酸とアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミドが好ましく、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6-66、テレフタル酸および/またはイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミドがより好ましく、特にナイロン66、ナイロン6-66、テレフタル酸および/またはイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミドが好ましい。中でも透明性と成形性の観点からは、ナイロン6-66、テレフタル酸およびイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンから成る共重合ポリアミドが最も好ましく、ガスバリアー性の観点からは、アジピン酸とメタキシリレンジアミンから成るポリアミドが最も好ましい。

【0013】これらポリアミド樹脂は単独でも、また複数種を併用することもでき、その形態はブレンドでも重合でも構わない。ポリアミド樹脂の分子量には特に制限はないが、通常は、25℃の濃硫酸中で測定した相対粘度が0.5~1.0の範囲であり、フィルムの靱性および成形性の観点から2.0~8.0がより好ましく、特に3.5~6.0の範囲のものが好ましい。

【0014】本発明において層間化合物は、本発明のガスバリアー性ポリアミド成形体に微分散し、ポリアミド成形体の透明性、靱性、表面平滑性、熱収縮性を悪化させずに、ポリアミド成形体のガスバリアー性を向上させる機能を果たす。

【0015】本発明において層間化合物のホストとして用いられる層状珪酸塩としては、1:1型層状珪酸塩、即ち、カオリナイト、ディッカイト、ハロイサイト、アンチゴナイト、クリソタイル等や、2:1型層状珪酸塩、即ち、モンモリロナイト、ヘクトライト、フッ素ヘクトライト、サボナイト、バイデライト、スブチンサイト、バーミキュライト等のスメクタイト類、白雲母、金雲母等の雲母類、フッ素金雲母、フッ素白雲母、K型フッ素テニオライト、K型四珪素雲母等の膨潤性合成雲母等、Li型フッ素テニオライト(下記式a)、Na型フッ素テニオライト(下記式b)、Na型四珪素フッ素雲母(下記式c)等の膨潤性合成フッ素雲母、マーガライト、パイロフィライト、タルク、緑泥石等などが挙げられる。表面外観、製品着色、ガスバリアー性の観点から、中でもモンモリロナイト、ヘクトライト、フッ素ヘ

クトライト、膨潤性合成フッ素雲母等が好ましく、モンモリロナイト、膨潤性合成フッ素雲母等がより好ましく、特に膨潤性合成フッ素雲母が好ましい。

【0016】

【化1】

$\text{LiMg}_2\text{Li}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2 \cdots \cdots (a)$

$\text{NaMg}_2\text{Li}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2 \cdots \cdots (b)$

$\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2 \cdots \cdots (c)$

【0017】(尚、式a, b, cは理想的な組成を示したものであり、厳密に一致している必要はない。)

また本発明に使用される層状珪酸塩は陽イオン交換容量(CEC)が、30ミリ当量/100g以上が好ましく、50ミリ当量/100g以上がより好ましく、特に70ミリ当量/100g以上であるのが好ましい。陽イオン交換容量は、メチレンブルーの吸着量測定により求められる。陽イオン交換容量が30ミリ当量/100g未満では、層の分散性を向上させる目的で行われる層間への有機オニウムイオンのインターカレーション量が不充分となる場合がある。また層状珪酸塩の平均アスペクト比はガスバリアー性の向上効果の観点から、80以上であり、好ましくは100以上、より好ましくは150以上が好適である。アスペクト比が80未満であるとガスバリアー性の向上効果が現れない。層状珪酸塩の平均アスペクト比の値は、透過型電子顕微鏡を使用して撮影した電子顕微鏡写真から求めた。

【0018】本発明における成形体中の層状珪酸塩の添加量は灰分量として、0.1~10重量%であり、0.5~8.0重量%がより好ましく、特に1.0~5.0重量%が好ましい。灰分量が0.1重量%未満であると、ガスバリアー性の改良の効果が見られず、10重量%をこえると成形体表面にブツや柚肌等が現れる他、成形体の靱性も著しく低下する。成形体中の灰分量とは成形体は約3.0g精秤し、窒素雰囲気下650℃の温度で2時間加熱分解させた後の残渣重量より算出したものである。ただし、この条件で予め測定した純粋なポリアミド樹脂の残渣により補正した値である。上記層状珪酸塩は単独でも複数種を混合して使用しても構わない。

【0019】本発明において層間化合物のゲストとして用いられる有機オニウムイオンは、炭素数8以上の炭化水素鎖を少なくとも1つ有する4級有機オニウムイオンであり、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオン、複素芳香環由来のオニウムイオン等に代表される構造を持つものである。これらのうちでは経済性、入手容易性、化学的安定性の観点から、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンが好適に使用できる。

【0020】アンモニウムイオンとしては、下記(d)において $\text{R}^1$ が炭素数8以上の炭化水素鎖であり、 $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ が炭素数1以上の炭化水素鎖であるアンモニウム等、下記式(d)において $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ が炭素

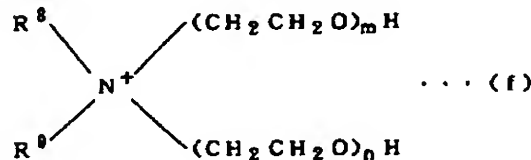
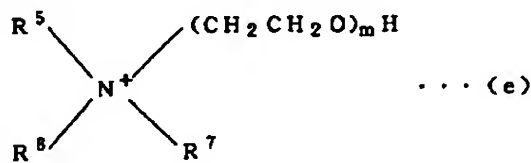
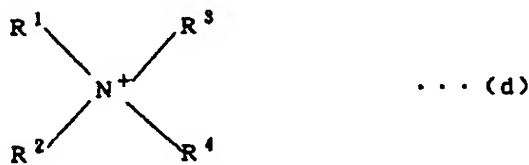


7

数8以上の炭化水素鎖であり、 $R^3$ ,  $R^4$  が炭素数1以上の炭化水素鎖であるアンモニウム等、また下記式(e)のように炭素数1以上の炭化水素鎖 $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  とポリエチレングリコール鎖1つ(以下ポリエチレングリコール鎖は[PEG]と表す)を有するアンモニウム等、下記式(f)のように炭素数1以上の炭化水素鎖 $R^8$ ,  $R^9$  と[PEG]鎖2つを有するアンモニウム等、下記式(g)に示すような炭素数8以上の $\omega$ -アミノカルボン酸のアンモニウム等が挙げられる。

【0021】

【化2】



【0022】(式-e, f中、 $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  は独立に炭素数20以下のアルキル基を表し、 $m$ ,  $n$ は0以上30以下の整数であり、 $8 \leq m+n \leq 60$ 、好ましくは $15 \leq m+n \leq 30$ である。)

【0023】

【化3】 $H_3 N^+ (CH_2)_{n-1} COOH \dots (g)$ 

【0024】中でも、アンモニウムイオンとしては、式(d)において $R^1$ ,  $R^2$  が炭素数8以上の炭化水素鎖であり、 $R^3$ ,  $R^4$  が炭素数1以上の炭化水素鎖で表されるアンモニウム等、式(f)において $R^8$ ,  $R^9$  が炭素数1以上の炭化水素鎖であり[PEG]鎖2つを有するアンモニウム等、式(g)に示すような炭素数8以上の $\omega$ -アミノカルボン酸のアンモニウム等が好ましく、より好ましくは式(d)において $R^1$ ,  $R^2$  が炭素数8以上の炭化水素鎖であり、 $R^3$ ,  $R^4$  が炭素数1以上の炭化水素鎖で表されるアンモニウム、式(g)に示される炭素数8以上の $\omega$ -アミノカルボン酸のアンモニウム等が、特に式(g)に示される炭素数8以上の $\omega$ -アミノカルボン酸のアンモニウム等が好ましい。

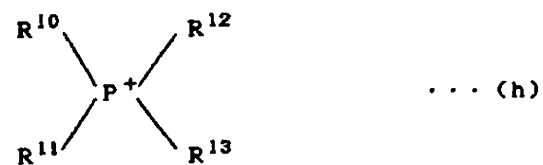
【0025】ホスホニウムイオンとしては、下記式

8

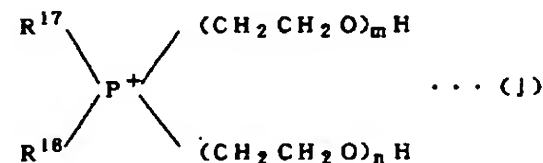
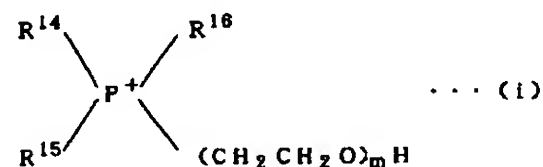
(h)において $R^{10}$ が炭素数8以上の炭化水素鎖であり、 $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ が炭素数1以上の炭化水素鎖であるホスホニウム等、下記式(h)において $R^{10}$ ,  $R^{11}$ が炭素数8以上の炭化水素鎖であり、 $R^{12}$ ,  $R^{13}$ が炭素数1以上の炭化水素鎖であるホスホニウム等、また下記式(i)のように炭素数1以上の炭化水素鎖の $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ と[PEG]鎖1つを有するホスホニウム等、下記式(j)のように炭素数1以上の炭化水素鎖 $R^{17}$ ,  $R^{18}$ と[PEG]鎖2つを有するホスホニウム等が挙げられる。

【0026】

【化4】



20



30

【0027】(式-i, j中、 $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ は独立に炭素数20以下のアルキル基を表し、 $m$ ,  $n$ は0以上30以下の整数であり、 $8 \leq m+n \leq 60$ 、好ましくは $15 \leq m+n \leq 30$ である。)

【0028】中でも、ホスホニウムイオンとしては、式(h)において $R^{10}$ ,  $R^{11}$ が炭素数8以上の炭化水素鎖であり $R^{12}$ ,  $R^{13}$ が炭素数1以上の炭化水素鎖であるホスホニウム等、また式(j)のように炭素数1以上の炭化水素鎖 $R^{17}$ ,  $R^{18}$ と[PEG]鎖2つを有するホスホニウム等が好ましく、式(h)において $R^{10}$ ,  $R^{11}$ が炭素数8以上の炭化水素鎖であり $R^{12}$ ,  $R^{13}$ が炭素数1以上の炭化水素鎖であるホスホニウムがより好ましい。これらのうちでは経済性、入手容易性の観点から4級有機アンモニウムイオンが好適に使用できる。

【0029】これらのオニウムイオンの有する最長アルキル鎖の炭素数は8以上、中でも8~30であり、好ましくは10~24であり、12~20のものがより好ましい。炭素数が8未満あるいは31以上であると、フィルムにブツ・柚膚が激しく現れ、更にガスバリアー性や

50

熱水収縮率が低下する。またこれらの4級有機オニウムイオンは単独でも複数種類の混合物として使用しても構わない。

【0030】本発明において使用される層間化合物は任意の方法で製造すれば良いが、層状珪酸塩の層間金属カチオンと4級有機オニウムイオンがイオン交換により層間に挿入されたもの、すなわちイオン交換処理を行った層間化合物（以下「変性層状珪酸塩」という。）が用いられる。層状珪酸塩への4級有機オニウムイオンの挿入、すなわちイオン交換処理、を行わない層状珪酸塩を使用すると表面外観、透明性、ガスバリアー性、機械的物性、熱水収縮率（フィルムの場合）が著しく低下するため好ましくない。イオン交換処理方法に特に制限はないが、通常、水中において層状珪酸塩と4級有機オニウムイオンを室温下で攪拌混合しイオン交換させる方法が好ましい。

【0031】本発明のカスバリアー性ポリアミド成形体の好ましい4つの製造法を以下に詳しく説明する。本発明の製造法は、層状珪酸塩の一次粒子のうち平均粒径1〜50ミクロンの範囲にあり、かつ100ミクロン以上を含まない範囲のものを分級分取する分級工程、層状珪酸塩の層間金属イオンと4級有機オニウムイオンをイオン交換して有機オニウムイオンを層間に挿入し変性層状珪酸塩とするイオン交換処理工程、変性層状珪酸塩の一次粒子のうち平均粒径1〜80ミクロンの範囲にあり、かつ300ミクロン以上を含まない範囲のものを分級分取する分級工程、ポリアミド樹脂と変性層状珪酸塩をポリアミド樹脂の溶融温度以上の条件下で機械的剪断により混合し層状珪酸塩をポリアミド樹脂中に分散させる混合工程、フィルムまたはシートあるいはその他のガスバリアー性成形体として成形する成形工程から成る。

【0032】第一の製造方法では、層状珪酸塩のイオン交換処理工程に始まり、分級工程、混合工程、成形工程の順に進む4工程からなることを特徴としている。第二の製造方法では、層状珪酸塩の分級工程に始まり、イオン交換処理工程、混合工程、成形工程の順に進む4工程からなることを特徴としている。第三の製造方法では、層状珪酸塩の分級工程に始まり、イオン交換処理工程、変性層状珪酸塩の分級工程、混合工程、成形工程の順に進む5工程からなることを特徴としている。

【0033】これら3つの製造法のうち、表面外観、ガスバリアー性、透明性、機械物性の観点からは、第一の方法と第三の方法がより好ましく、特に第三の製造方法が好ましい。また第四の製造方法として第一から第三のうちのいずれかの製造方法を用い、灰分として5〜20重量%の層状珪酸塩とポリアミド樹脂を複合化した高濃度マスターバッチを製造した後、灰分として0.1〜10重量%となるように同種または異種ポリアミド樹脂とドライブレンドし溶融混合した後、成形する製造方法が挙げられる。第四の製造法において、製造されるマス

ターバッチの灰分量は、灰分として5.0〜20重量%であり、より好ましくは8.0〜18重量%、特に10〜15重量%である。灰分量が20重量%をこえると、表面外観、ガスバリアー性、透明性、機械的物性、熱水収縮率（フィルムの場合）が著しく低下し、5.0重量%未満であると経済性の面で効果に劣る。また第四の製造方法に用いられる分級処理は、表面外観、ガスバリアー性、透明性、機械的物性、熱水収縮率（フィルムの場合）の観点から第一の製造方法と第三の製造方法がより好ましく、特に第三の製造方法が好ましい。

【0034】分級工程について更に詳しく説明する。分級工程は特に制限されず、層状珪酸塩または変性層状珪酸塩を所望の平均粒径範囲のものにふるい分け、分取可能な分級方法ならば構わないが、経済性の観点から分級処理と同時に粉碎処理を行うことが好ましい。

【0035】粉碎処理としては、乳鉢、遠心型ミル、ローラミル、エロフオールミル、ボールミル、遊星粉碎機、ジェット粉碎機などが挙げられるが、層状珪酸塩のアスペクト比低下を極力抑えるためには、エロフオールミル、ボールミル、ジェット粉碎機が好ましく、ボールミル、ジェット粉碎機がより好ましく、特にジェット粉碎機が好ましい。

【0036】分級処理としては、乾式分級、湿式分級のどちらでも構わないが、湿式分級では分級後に乾燥処理が必要となるため、経済性の面から乾式分級が好ましい。乾式分級ではふるい分け式や風力分級式が挙げられるが、分級効率の観点から風力分級式が好ましい。

【0037】分級工程を省いた変性層状珪酸塩を使用すると、フィルム、シート等の成形体にはブツが多く、表面は柚肌状に爛れてしまうのみならず、透明性、ガスバリアー性の向上効果、機械的物性、熱水収縮率（フィルムの場合）も低下する。

【0038】本発明に用いる分級された層状珪酸塩の平均粒径は1〜50ミクロンの範囲であり、好ましくは1〜30ミクロン、最も好ましくは1〜15ミクロンである。平均粒径が1ミクロン未満の分級された層状珪酸塩を使用するとガスバリアー性の向上が見られなくなり、平均粒径が50ミクロンをこえる層状珪酸塩をイオン交換処理工程に用いると、それを使用して製造したポリアミド成形体にはフィルム、シート表面にはブツが多く柚膚状にただれる他にガスバリアー性、透明性、熱水収縮性、機械的物性も著しく低下する。さらに、分級された層状珪酸塩中には粒径100ミクロン以上の粒子を含まないことが必要であり、好ましくは80ミクロン以上、より好ましくは60ミクロン以上、特に40ミクロン以上の粒径を含まないことが好ましい。粒径100ミクロン以上の粒子が混入していると、表面にブツ、柚膚が現れる他にガスバリアー性の向上効果が少なく、透明性、熱水収縮性、機械的物性も著しく低下する。

【0039】また、本発明に用いる分級された変性層状



珪酸塩の平均粒径は1～80ミクロンの範囲であり、好ましくは1～50ミクロン、最も好ましくは1～20ミクロンである。平均粒径が1ミクロン未満の分級された変性層状珪酸塩を使用するとガスバリアー性の向上が見られなくなり、平均粒径が80ミクロンをこえる変性層状珪酸塩を使用するとフィルム、シート表面にはブツが多く柚膚状にただれる他にガスバリアー性、透明性、熱水収縮性、機械的物性も著しく低下する。更に本発明に用いる分級された変性層状珪酸塩中には粒径300ミクロン以上の粒子を含まないことが必要であり、好ましくは200ミクロン以上、より好ましくは150ミクロン以上、特に100ミクロン以上の粒径を含まないことが好ましい。粒径300ミクロン以上の粒子が混入していると、表面にブツ、柚膚が現れる他にガスバリアー性の向上効果が少なく、透明性、熱水収縮性、機械的物性も著しく低下する。

【0040】本発明における混合工程について分級された変性層状珪酸塩とポリアミド樹脂との混合方法には特に制限はないが、混合方法としてはポリアミド樹脂が溶融された状態であって機械的剪断下に行われることが好ましい。例えば、ポリアミドの溶融重合途中ないしは溶融重合後チップ化前に添加し攪拌混合する方法、あるいはチップ化後のポリアミド樹脂に添加し、押出機等の混練機にて溶融混合する方法等の任意の方法で混合可能であるが、生産性、簡便性、汎用性の観点から、混練機を用いた方法が好ましい。中でも、剪断効率の高い二軸押出機の使用が好ましい。

【0041】本発明における成形方法には、溶融状態の複合化樹脂をフィルム状、シート状、ボトル状、タンク状等ガスバリアー性の要求される用途に適した形状に成形する限りにおいて特に制限はない。またポリエチレン、ポリ塩化ビニル、無水マレイン酸等による酸変性エ\*

\*チレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、アイオノマー樹脂等の他熱可塑性樹脂と積層して使用することも可能である。本発明のポリアミド成形体中に分散する層状珪酸塩の層間距離は50オングストローム以上であることが好ましい。

【0042】本発明の目的を損なわない限りにおいて、必要に応じフュームドシリカ、タルク、カオリナイト、ガラスビーズ、ガラスフレーク、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の無機充填材、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレンビニルアルコール共重合体、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリエステルエーテルアミド、ポリエーテルエラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー又はその酸変性品、アクリルゴム、コアシェル型アクリルゴム、アイオノマー樹脂、ポリフェニレンエーテル、芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリエステル、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛等の滑剤、その他ポリアミド樹脂に使用される熱安定剤、紫外線吸収剤、顔料、カーボンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛、酸化防止剤、可塑剤、帯電防止剤等の添加剤を混合しても良い。これら添加剤の使用量は通常0.01～50重量%程度である。

【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの記載例に限定されるものではない。尚実施例中「部」は「重量部」を示す。

【0044】

【表1】

<使用した層状珪酸塩>

名 称	鉱 物 名	由来	75 $\mu$ m以下 <sup>(*)</sup>	CEC <sup>(**)</sup>	メーカー
クニピアF	モンモリロナイト	天然	220	120	クニミネ工業 <sup>(株)</sup>
ME100	膨潤性フッ素雲母	合成	240	80	コープケミカル <sup>(株)</sup>
オスモスN	モンモリロナイト	天然	150	100	白石工業 <sup>(株)</sup>
SWN	合成スメクタイト	合成	50	100	コープケミカル <sup>(株)</sup>
ダイモナイト	膨潤性フッ素雲母	合成	100	20	トビー工業 <sup>(株)</sup>

\*) 透過型電子顕微鏡写真から求めた。

\*\*) メチレンブルー吸着法により測定した陽イオン交換容量(ミリ当量/100g)

【0045】1) 変性層状珪酸塩の分級処理  
ME100、100gを精秤し、室温の脱塩水25リットルに攪拌分散し、ここにME100のCECの1.2倍当量のジメチルジステアリルアンモニウム塩酸塩を添加して12時間攪拌した。生成した沈降性の固体をブフナー漏斗を用いて濾別し、次いで30リットルの脱塩水中で攪拌洗浄後、再び濾別した。この洗浄と濾別の操作を少なくとも3回行い、洗液の硝酸銀試験で塩化物イオ

ンが検出されなくなるのを確認した。得られた変性ME100を熱風乾燥(120℃で24時間)し、水分を蒸発させ乾燥した。乾燥した変性ME100に対して日本ニューマチック工業株式会社製超音速ジェット粉砕機TYPE PJM(風力分級タイプ)を使用して分級処理を行った。変性ME100はそれ以上の処理は行わずにこのまま用いた。その他の層状珪酸塩とゲスト化合物の場合も同様の操作を行った。この分級処理を後分級処理

と以降記する。

【0046】2) 分級された層状珪酸塩にイオン交換処理を施した変性層状珪酸塩の調製方法

ME100に対して日本ニューマチック工業株式会社製超音速ジェット粉砕機TYPE PJMを使用して分級処理を行った。このME100 100gを精秤し、室温の脱塩水25リットルに攪拌分散し、ここにME100のCECの1.2倍当量のジメチルジステアリルアンモニウム塩酸塩を添加して12時間攪拌した。生成した沈降性の固体をブフナー漏斗を用いて濾別し、次いで30リットルの脱塩水中で攪拌洗浄後、再び濾別した。この洗浄と濾別の操作を少なくとも3回行い、洗液の硝酸銀試験で塩化物イオンが検出されなくなるのを確認した。得られた変性ME100を熱風乾燥(120℃で24時間)し、水分を蒸発させ乾燥した。変性ME100はそれ以上の処理は行わずにこのまま用いた。その他の層状珪酸塩とゲスト化合物の場合も同様の操作を行った。この分級処理を前分級処理と以降記する。

【0047】3) イオン交換処理前後に分級処理する変性層状珪酸塩の調製

ME100に対して日本ニューマチック工業株式会社製超音速ジェット粉砕機TYPE PJM(同時分級タイプ)を使用して分級処理を行った。このME100 100gを精秤し、室温の脱塩水25リットルに攪拌分散し、ここにME100のCECの1.2倍当量のジメチルジステアリルアンモニウム塩酸塩を添加して12時間攪拌した。生成した沈降性の固体をブフナー漏斗を用いて濾別し、次いで30リットルの脱塩水中で攪拌洗浄後、再び濾別した。この洗浄と濾別の操作を少なくとも3回行い、洗液の硝酸銀試験で塩化物イオンが検出されなくなるのを確認した。得られた変性ME100を熱風乾燥(120℃で24時間)し、水分を蒸発させ乾燥した後、更に超音速ジェット粉砕機TYPE PJMを使用して分級処理を行った。この変性ME100はこれ以上の処理は行わずにこのまま用いた。その他の層状珪酸塩とゲスト化合物の場合も同様の操作を行った。この分級処理を前後分級処理と以降記する。

【0048】＜評価項目と測定方法＞

(1) 灰分量の測定

精秤した約1.5gのポリアミド成形体を窒素雰囲気下\*40

\*650℃の温度で2時間加熱分解し、残渣の重量より算出した。ただし、同条件で予め純粋なポリアミド樹脂の分解残渣量を測定し補正した。

【0049】(2) 引張り試験

ASTM-D638に準拠し、引張強度(kgf/cm<sup>2</sup>)と破断伸び(%)を測定した。

(3) 光線透過率

ASTM-D1003に準拠して測定した。

【0050】(4) 層状珪酸塩の分散状態

10 日立製作所(株)製H7000透過型電子顕微鏡によりASTM片から切り出した超薄切片(約0.2ミクロン厚)中の層状珪酸塩の分散状態を観察した。

(5) 酸素透過度

20 ASTM-D3985に従い、米国モダンコントロール社製酸素透過試験機OX-TRAN10/50Hを使用して、23℃、相対湿度95%の条件で酸素透過度を測定した。測定試料には、スクリー直径40mmの単軸Tダイ押出機を使用し、シリンダー温度260℃、巻き取りロール温度を30℃とした成形フィルム(厚み約25ミクロン)を使用し、25ミクロン厚、1m<sup>2</sup>、24時間当たりの酸素透過量として表した。

【0051】(6) 表面外観

目視評価により、フィルム表面のブツ、平滑性を比較した。

(7) 熱水収縮率

30 測定試料には40mm単軸Tダイ押出機を使用し、シリンダー温度260℃、巻き取りロール温度30℃とした成形フィルム(厚み約150ミクロン)を作製した。フィルムを二軸延伸機(TMロング社製)を使用し、TD方向、MD方向にそれぞれ3×3倍に延伸した後、ヒートセット処理(110℃~140℃)を施した。該二軸延伸フィルムを80℃の熱水に1分間浸漬した後の収縮率を測定した。

【0052】(8) 平均粒径測定

粒径分布はレーザー回折式粒度分布測定装置(測定範囲0.1~1000ミクロン)を使用し決定した。分散溶媒にはメタノールを用いた。

【0053】

【表2】

＜使用したポリアミドの組成＞

サンプル名	モノマー成分比
ポリアミドA	カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸 =85/7.5/7.5
ポリアミドB	カプロラクタム=100
ポリアミドC	テレフタル酸/イソフタル酸/ヘキサメチレンジアミン =16/34/50
ポリアミドD	アジピン酸/メタキシリレンジアミン=50/50

&lt;変性層状珪酸塩と粒径分布&gt;

	分級処理		層状珪酸塩	有機オニウムイオン	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )		後分級後の最大粒径 ( $\mu\text{m}$ )
	前分級	後分級			前分級	後分級	
a	有	有	ME100	ジメチルジステアリルアンモニウム	7.1	5.4	22
b	なし	有	ME100	ジメチルジステアリルアンモニウム	-	7.6	62
c	有	なし	ME100	ジメチルジステアリルアンモニウム	10	-	88
d	有	有	ME100	トリメチルステアリルアンモニウム	11	7.8	25
e	有	有	ME100	12-アミノドデカン酸	9.4	6.4	24
f	有	有	ME100	トリメチルヘキサデシルホスホニウム	7.4	8.5	28
g	有	有	クニピアF	ジメチルジステアリルアンモニウム	9.8	16	63
h	有	有	クニピアF	トリメチルステアリルアンモニウム	10	11	49
i	有	有	オスモスN	ジメチルジステアリルアンモニウム	10	6.9	23
l	有	有	ダイモナイト	ジメチルジステアリルアンモニウム	8.1	9.4	25
m	有	有	SWN	ジメチルジステアリルアンモニウム	10	8.2	28
o	有	有	ME100	ジメチルジステアリルアンモニウム	5.5	0.5	13
p	なし	有	ME100	ジメチルジステアリルアンモニウム	-	68	340

【0055】

\* \* 【表4】

&lt;層状珪酸塩の粒径分布&gt;

	層状珪酸塩	有機オニウムイオン	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	最大粒径 ( $\mu\text{m}$ )
j	ME100	ジメチルジステアリルアンモニウム	109	498
k	クニピアF	ジメチルジステアリルアンモニウム	122	420
n	ME100 (無処理)	-	6.8	28

【0056】【実施例1】ポリアミドA（カプロラクタム／ヘキサメチレンジアミン／アジピン酸）100部に対して、前後分級ジメチルジステアリルアンモニウム変性ME100（a）（図1に粒径分布測定チャートを示した。）3.0部をドライブレンドした後、ベント付き二軸押出機（日本精鋼所（株）製、TEX30、同方向回転スクリュ、バレル温度260℃、スクリュ回転数150rpm）を使用し、熔融混練を行いストランドをチップ化した。得られたペレットを用いTダイフィルム、ASTM引張り試験片を作製し、酸素透過量、引張り物性、光線透過率、熱収縮率を測定した。

【0057】【実施例2】前後分級ジメチルジステアリルアンモニウム変性ME100（a）1.0部を使用した以外は、実施例1と同様にした。

【0058】【実施例3】前後分級ジメチルジステアリルアンモニウム変性ME100（a）5.0部を使用した以外は、実施例1と同様にした。

【0059】【実施例4】後分級ジメチルジステアリルアンモニウム変性ME100（b）（図2に粒径分布測定チャートを示した。）3.0部を使用した以外は、実施例1と同様にした。

30 【0060】【実施例5】前分級ジメチルジステアリルアンモニウム変性ME100（c）（図3に粒径分布測定チャートを示した。）3.0部を使用した以外は、実施例1と同様にした。

【0061】【実施例6】前後分級トリメチルステアリルアンモニウム変性ME100（d）3.0部を使用した以外は、実施例1と同様にした。

【0062】【実施例7】前後分級12-アミノドデカン酸変性ME100（e）3.0部を使用した以外は、実施例1と同様にした。

40 【0063】【実施例8】前後分級トリメチルヘキサデシルホスホニウム変性ME100（f）3.0部を使用した以外は、実施例1と同様にした。

【0064】【実施例9】前後分級ジメチルジステアリルアンモニウム変性クニピアF（g）（図4に後分級後の粒径分布測定チャートを示した。）3.0部を使用した以外は、実施例1と同様にした。

【0065】【実施例10】前後分級12-アミノドデカン酸変性クニピアF（h）3.0部を使用した以外は、実施例1と同様にした。

50 【0066】【実施例11】前後分級ジメチルジステア

リルアンモニウム変性オスモスN(i)3.0部を使用した以外は、実施例1と同様にした。

【0067】【実施例12】ポリアミドB(ポリカプロラクタム)を使用した以外は、実施例1と同様にした。

【0068】【実施例13】ポリアミドC(テレフタル酸/イソフタル酸/ヘキサメチレンジアミン)を使用した以外は、実施例1と同様にした。

【0069】【実施例14】ポリアミドD(アジピン酸/メタキシリレンジアミン)を使用した以外は、実施例1と同様にした。但し、ASTM引張り試験片を作製するには、別途核剤と離型剤を添加したペレットを作製し、また熱水収縮率測定用の延伸フィルムはヒートセット処理を施さずに測定した。

【0070】【実施例15】ポリアミドA(カプロラクタム/アジピン酸/ヘキサメチレンジアミン)100部に対して、前後分級ジメチルジステアリルアンモニウム変性ME100(a)15部をドライブレンドした後、ベント付き二軸押出機(日本製鋼所(株)製、TEX30、同方向回転スクリュ、バレル温度260℃、スクリュ回転数150rpm)を使用し、熔融混練を行いペレット化した。得られたペレット20部とポリアミドA80部をドライブレンドした後、約30ミクロン厚のフィルム(Tダイ成形機使用)とASTM引張り試験片を作製した。

【0071】【実施例16】ポリアミドA(カプロラクタム/アジピン酸/ヘキサメチレンジアミン)100部に対して、前後分級ジメチルジステアリルアンモニウム変性ME100(a)3.0部をドライブレンドした後、ベント付き二軸押出機(日本製鋼所(株)製、TEX30、同方向回転スクリュ、バレル温度260℃、スクリュ回転数150rpm)を使用し、熔融混練を行いペレット化した。得られたペレットを用い、約140ミクロン厚のフィルム(Tダイ成形機使用)を成形後、二軸延伸(MD×TD=3×3)し約30ミクロン厚の延伸フィルムを作製した。延伸フィルムは直ちにヒートセット処理した。

【0072】【比較例1~4】ポリアミドA~Dを使用して、Tダイフィルム、ASTM引張り試験片を作製し、酸素透過量、引張り試験、光線透過率を測定した。但し、ポリアミドDのASTM引張り試験片作製には別途核剤と離型剤を添加したペレットを作製し、また熱水収縮率測定用の延伸フィルムにはヒートセット処理を施さなかった。

【0073】【比較例5】未分級のジメチルジステアリルアンモニウム変性ME100(j)(図5に粒径分布測定チャートを示した。)3.0部を使用した以外は、実施例1と同様にした。フィルムにブツ、柚肌が観察された他に酸素バリアー性、熱水収縮率、光線透過率、引張り伸びが大幅に低下した。

【0074】【比較例6】未分級のジメチルジステア

リルアンモニウム変性クニピアF(k)3.0部を使用した以外は、実施例1と同様にした。フィルムにブツ、柚肌が観察された他に酸素バリアー性、熱水収縮率、光線透過率、引張り伸びが大幅に低下した。

【0075】【比較例7】前後分級ジメチルジステアリルアンモニウム変性ダイモナイト(1)を使用した以外は、実施例1と同様にした。フィルムにブツ、柚肌が観察された他に酸素バリアー性、熱水収縮率、光線透過率が低下した。

10 【0076】【比較例8】前後分級ジメチルジステアリルアンモニウム変性SWN(m)を使用した以外は、実施例1と同様にした。酸素バリアー性が低下した。

【0077】【比較例9】前後部級ジメチルジステアリルアンモニウム変性ME100(a)0.01部を使用した以外は、実施例1と同様にした。酸素バリアー性の向上がなかった。

20 【0078】【比較例10】前後部級ジメチルジステアリルアンモニウム変性ME100(a)15部を使用した以外は、実施例1と同様にした。フィルムにブツ、柚肌が観察された他、引張り伸び、熱水収縮率、光線透過率が著しく低下した。フィルムのピンホールよりガスバリアー性は評価できなかった。

【0079】【比較例11】市販のME100(n)2.2部を使用した以外は、実施例1と同様にした。フィルムにブツ、柚肌が観察された他、引張り伸び、熱水収縮率、光線透過率が著しく低下した。ガスバリアー性の向上度は極めて低かった。

30 【0080】【比較例12】前後分級ジメチルジステアリルアンモニウム変性ME100(o)3.0部を使用した以外は、実施例1と同様にした。ガスバリアー性向上度が低かった。

【0081】【比較例13】後分級ジメチルジステアリルアンモニウム変性ME100(p)3.0部を使用した以外は、実施例1と同様にした。フィルム表面にブツ、柚肌が現れた他、引張り伸び、熱水収縮率、光線透過率が著しく低下した。ガスバリアー性向上度も低かった。

40 【0082】【比較例14】ポリアミドA(カプロラクタム/アジピン酸/ヘキサメチレンジアミン)ペレットを用い、約140ミクロン厚のフィルム(Tダイ成形機使用)を成形後、二軸延伸フィルムを作製した。

【0083】【比較例15】前後分級ジメチルジステアリルアンモニウム変性ME100(a)を灰分量で2.2重量%となるように、カプロラクタム/アジピン酸/ヘキサメチレンジアミン共重合ナイロンのナイロン塩水とともに加圧重合装置に仕込んだ後、重合した。抜き出しストランドをチップ化したペレットを使用してTダイフィルム化した以外は、実施例1と同様にした。フィルムにブツ、柚肌が観察された他、ガスバリアー性、引張り強度、熱水収縮率が低下した。

【0084】【比較例16】前後分級ジメチルジステア  
リルアンモニウム変性ME100(a)を灰分量で2.  
2重量%となるようにポリカプロラクタムの重合に添加  
した後、重合した。それ以外は、実施例1と同様にし  
た。混練法に比較して、引張り伸び、熱水収縮率の著し  
く低下した他に、二軸延伸処理時のフィルム切れが多か  
った。

【0085】【比較例17】前後分級ジメチルジステア  
リルアンモニウム変性ME100(a)を灰分量で2.  
2重量%となるようにテレフタル酸/イソフタル酸/ヘ  
キサメチレンジアミン共重合ナイロンのナイロン塩水に  
仕込み重合後、フィルム化した以外は、実施例1と同様  
にした。フィルムにブツ、柚肌が観察された他、ガスバ  
リヤー性、引張り物性、熱水収縮率が低下した。

【0086】【比較例18】前後分級ジメチルジステア  
リルアンモニウム変性ME100(a)を灰分量で2.  
2重量%となるようにアジピン酸/メタキシリレンジア  
ミン共重合ナイロンのナイロン塩水に仕込み60分攪拌

した後、重合しチップ化したペレットをTダイフィルム  
化した以外は、実施例1と同様にした。但し、ポリアミ  
ドDのASTM引張り試験片作製用には別途核剤と離型  
剤を添加したペレットを作製し、また熱水収縮率測定用  
の延伸フィルムにはヒートセット処理を施さなかった。  
フィルムにブツ、柚肌が観察された他、ガスバリヤー  
性、透明性、引張り強度、引張り伸びが低下した。

【0087】【比較例19】市販ME100(o)を灰  
分量で2.2重量%となるようにカプロラクタム/アジ  
ピン酸/ヘキサメチレンジアミン共重合ナイロンのナイ  
ロン塩水に仕込み60分間攪拌した後、重合しチップ化  
したペレットをTダイフィルム化した以外は、実施例1  
と同様にした。フィルムにブツ、柚肌が観察され、ガス  
バリヤー性の向上度が小さかった他に、透明性、引張り  
強度、引張り伸びが低下した。実施例1～16、比較例  
1～19の配合割合及び評価結果を表1～5に示した。

【0088】

【表5】



<第1表>

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
ポリアミド組成物(部)	A (メチルメタクリレート/ブチルメタクリレート/ヘキシルメタクリレート)	100	100	100	100	100	100	100	100
	B (ポリカプロラクタム)								
	C (ブチルメタクリレート/ヘキシルメタクリレート)								
変性層 伏性酸塩(部)	a : 前級分級2C <sub>1</sub> g <sup>1</sup> 2C <sub>1</sub> <sup>1</sup> 変性ME100	30	1.0	5.0					
	b : 後級分級2C <sub>1</sub> g <sup>1</sup> 2C <sub>1</sub> <sup>1</sup> 変性ME100				3.0				
	c : 前級分級2C <sub>1</sub> g <sup>1</sup> 2C <sub>1</sub> <sup>1</sup> 変性ME100					3.0			
	d : 前級分級C <sub>1</sub> g <sup>1</sup> 2C <sub>1</sub> <sup>2</sup> 変性ME100						3.0		
	e : 前級分級12-ADA <sup>3</sup> 変性ME100							3.0	
	f : 前級分級C <sub>1</sub> g <sup>1</sup> 2C <sub>1</sub> <sup>4</sup> 変性ME100								3.0
評価項目	1 灰分量(%)	2.2	0.76	3.8	2.2	2.2	2.1	2.3	2.2
	2 酸素透過量(cc)	3.2	4.8	2.4	3.7	4.2	3.3	3.1	3.4
	3 光線透過率(%)	86	88	84	85	85	86	85	86
	4 フィルムの表面外観(ブツ・抽肌等)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	5 引張り強度(kgf/cm <sup>2</sup> )	772	763	790	765	760	769	762	770
	6 引張り伸び(%)	193	219	177	188	194	192	184	191
	7 熱水収縮率(%)WD/TD方向の平均値	23	24	21	23	23	24	23	24
	8 層状結晶の分散5)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

1) ジメチルジステアリン酸モノニウム 2) トリメチルステアリン酸モノニウム 3) 12-アミノドデカン酸  
4) トリメチルヘキサデシルホスホニウム 5) 透過電顕による観察：良好(=視野内の90%以上の層状結晶が単位層で分散し、かつ5層以上の束は見られない)、悪い(=視野内に層状結晶の2層~30層の束が多く見られる)

<第2表>

		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
ポリアミド組成(部)	A (オキソラクトン/アジピン酸/ヘキサメソキシジン)	100	100	100				100	100
	B (ポリカプロラクタム)				100				
	C (テトラ酸/イソフタル酸/ヘキサメソキシジン)					100			
	D (テトラ酸/イソフタル酸/ヘキサメソキシジン)						100		
変性層状硅酸塩(部)	g : 前後分級 $2C_{18}N^{+}2C_{18}$ 変性クニビTF	3.0							
	h : 前後分級 $C_{18}N^{+}3C_{18}$ 変性クニビTF		3.0						
	i : 前後分級 $2C_{18}N^{+}2C_{18}$ 変性オスモZN			3.0					
	a : 前後分級 $2C_{18}N^{+}2C_{18}$ 変性ME100				3.0	3.0	3.0	(15)	3.0
評価項目	1 灰分量(%)	23	22	22	21	21	22	20	23
	2 酸素透過量(cc)	35	37	46	33	48	28	35	28
	3 光線透過率(%)	85	86	85	85	86	84	83	86
	4 フィルムの表面外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	5 引張り強度(kgf/cm <sup>2</sup> )	758	757	753	983	794	1050	748	-
	6 引張り伸び(%)	192	180	186	127	191	20	185	-
	7 熱水吸収率(%)ND/TD方向の平均値	23	24	15	23	20	28	23	23
	8 層状硅酸塩の分散	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

[表7]

<第3表>

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
シリミド 組成 (部)	A (初級タタム/75%酸/ヘキサメチレンジアミン)	100				100	100	100	100	100
	B (ポリカプロラクタム)		100							
	C (テトラメチレン/177%酸/ヘキサメチレンジアミン)			100						
	D (アジピン酸/ヘキサメチレンジアミン)				100					
変性層状 珪酸塩 (部)	j : 2C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> 変性ME100					30				
	k : 2C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> 変性クニビアF						30			
	l : 前級分級2C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> 変性ダイモナイト							30		
	m : 前級分級2C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> 変性SWN								30	
	a : 前級分級2C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> 変性IE100									0.01
評価 項目	1 灰分 量 (%)	-	-	-	-	21	22	23	21	0.012
	2 粉末透過量 (cc)	143	121	22	11	84	89	138	134	144
	3 光線透過率 (%)	87	86	88	83	71	72	73	85	86
	4 フィルムの表面外観	良好	良好	良好	良好	ブツ多い	ブツ多い	ブツ多い	良好	良好
	5 引張り強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	752	791	983	980	440	480	513	740	755
	6 引張り伸び (%)	210	220	140	21	72	64	84	194	182
	7 熱水収縮率(%)MD/TD方向の平均値	24	16	-	29	11	10	8.5	23	23
	8 層状珪酸塩の分散	-	-	-	-	悪い	悪い	悪い	良好	-

&lt;第4表&gt;

		比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
ポリアミド 組成 (部)	A (カプロラクタム/アジピン酸/ヘキサメチレンジアミン)	100	100	100	100	100
	B (ポリカプロラクタム)	-	-	-	-	-
	C (テレフタル酸/イソフタル酸/ヘキサメチレンジアミン)	-	-	-	-	-
変性層状 珪酸塩 (部)	a: 前後分級 $2C_{18}N^+2C_1$ 変性ME100	15.0	-	-	-	-
	n: ME100	-	2.2	-	-	-
	o: 前後分級 $2C_{18}N^+2C_1$ 変性ME100	-	-	3.0	-	-
	p: 後分級 $2C_{18}N^+2C_1$ 変性ME100	-	-	-	8.0	-
評価項目	1 灰分量(%)	11	21	21	22	-
	2 酸素透過量(cc)	-	123	118	88	115
	3 光線透過率(%)	白濁	72	85	75	86
	4 フィルムの表面外観	ブツ多い	ブツ多い	良好	ブツ多い	良好
	5 引張り強度(kgf/cm <sup>2</sup> )	442	555	765	655	-
	6 引張り伸び(%)	1.2	43	180	80	-
	7 熱水収縮率(%)MD/TD方向の平均値	8.7	11	23	13	24
	8 層状珪酸塩の分散	悪い	悪い	良好	悪い	-

【0092】

\*20\*【表9】

&lt;第5表&gt;

		比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19
ポリアミド	モノマー組成	カプロラクタム /アジピン酸/ ヘキサメチレンジアミン	ポリカプロラクタム	テレフタル酸/ イソフタル酸/ ヘキサメチレンジアミン	アジピン酸/ ヘキサメチレンジアミン	カプロラクタム /アジピン酸/ ヘキサメチレンジアミン
層状 珪酸塩	(a) ジメチルジステアリル アンモニウム変性 ME100	○	○	○	○	
	(o) ME100					○
評価項目	1 灰分量(%)	2.2	2.1	2.2	2.0	2.1
	2 酸素透過量(cc)	144	35	24	15	114
	3 光線透過率(%)	65	84	67	66	73
	4 フィルムの表面外観	ブツ	良好	ブツ	ブツ	ブツ多い
	5 引張り強度(kgf/cm <sup>2</sup> )	424	748	646	786	585
	6 引張り伸び(%)	28	48	28	0.7	47
	7 熱水収縮率(%)平均値	1.5	1.1	-	5.8	1.0
	8 層状珪酸塩の分散	悪い	良好	悪い	悪い	悪い

【0093】

【発明の効果】本発明の製造法で製造されたポリアミド成形体は、ガスバリアー性、透明性、機械的物性、熱水収縮性、表面外観に優れるため、主に食品包装等の分野で有利に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】前後分級ジメチルジステアリルアンモニウム変性ME100(a)の粒径分布を示すチャート。

【図2】後分級ジメチルジステアリルアンモニウム変性ME100(b)の粒径分布を示すチャート。

【図3】前分級ジメチルジステアリルアンモニウム変性ME100(c)の粒径分布を示すチャート。

【図4】前後分級ジメチルジステアリルアンモニウム変性クニピアF(g)の粒径分布を示すチャート。

【図5】未分級ジメチルジステアリルアンモニウム変性ME100(j)の粒径分布を示すチャート。

【図1】

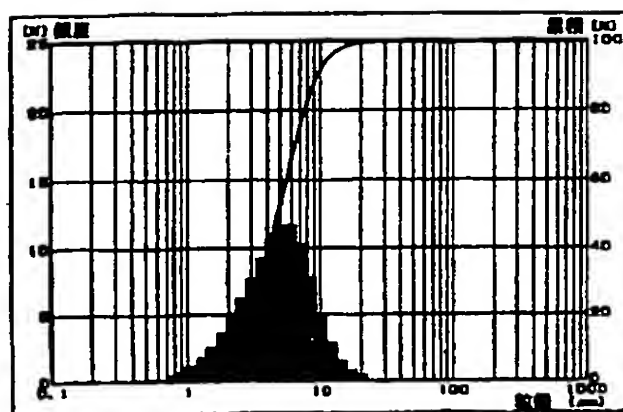


図1 前後分級シタルジステリアルアンモニウム変性ME100 (a)

【図2】

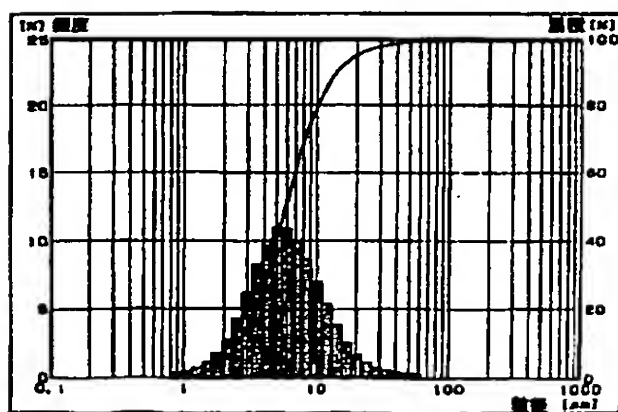


図2 後分級シタルジステリアルアンモニウム変性ME100 (b)



【図3】

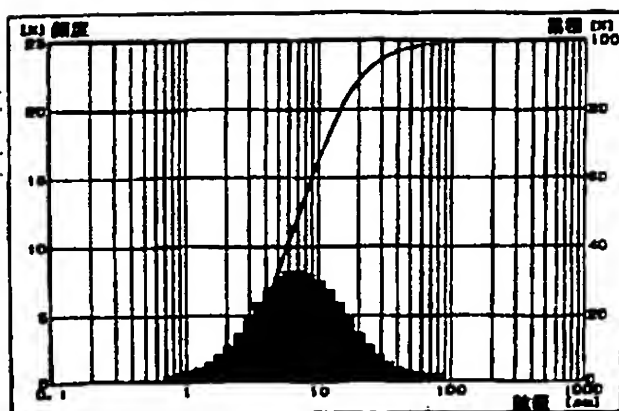


図3 前分級シタルシタルアルミニウム変性ME 100 (c)

【図4】

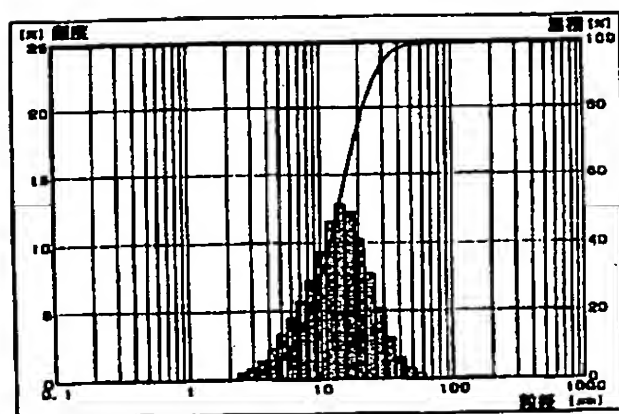


図4 前後分級シタルシタルアルミニウム変性クニピアF (g)

【図5】

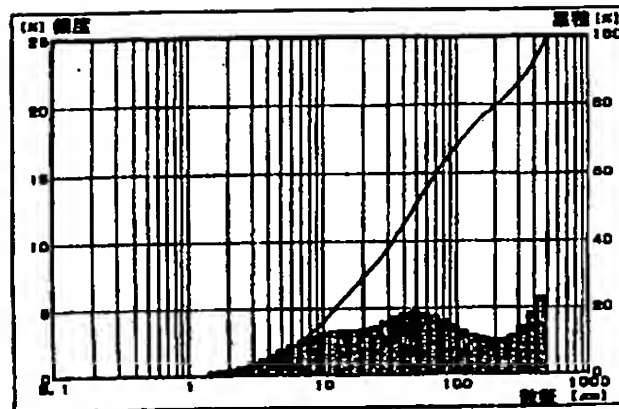


図5 未分級メチルスタリルアクリレートME100 (J)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.6  
// C01B 33/42

識別記号 庁内整理番号

FI  
C01B 33/42

技術表示箇所